

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2573371号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 1 月 22 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 10 月 24 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/26	5 1 1		G 0 3 F 7/26	5 1 1
7/095			7/095	
7/11			7/11	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 3

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平1-264735	(73) 特許権者	999999999 沖電気工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号
(22) 出願日	平成1年(1989)10月11日	(73) 特許権者	999999999 梶原 鳴雪 愛知県名古屋市中東区西山台117番地
(65) 公開番号	特開平3-126036	(72) 発明者	山下 吉雄 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電 気工業株式会社内
(43) 公開日	平成3年(1991)5月29日	(72) 発明者	河津 佳幸 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電 気工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大垣 孝
		審査官	吉田 禎治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3層レジスト法用の中間層形成材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】粘土鉱物のシリル化生成物から成ることを特徴とする3層レジスト法用の中間層形成材。

【請求項2】前記シリル化生成物を、粘土鉱物のジメチルビニルクロロシラン又はトリメチルクロロシランによるシリル化生成物としたことを特徴とする請求項1に記載の3層レジスト法用の中間層形成材。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

この発明は、半導体素子や光応用部品等の製造において用いられる3層レジスト法の、中間層の形成材に関するものである。

(従来の技術)

LSIの高集積化に伴いこれの製造を可能にする微細なレジストパターンが必要になる。

2

0.5  $\mu$ mルール以下の微細なレジストパターンを得るためのリソグラフィ技術として、電子線リソグラフィ、高NA（開口数）の縮小投影型の光露光機を用いる光リソグラフィ等が知られている。

しかし、電子線リソグラフィの場合、基板からのバックスキヤタリングが大きいため、単層レジストでは0.5  $\mu$ mルール以下の微細パターンの形成は困難であった。また、光リソグラフィの場合、解像度を向上させる目的で高NA化が進められているため露光機の焦点深度がますます浅くなっており、よって、凹凸がある基板上に精度良く微細パターンを形成することは困難であった。

そこで、上述の問題を解決する方法として、多層レジスト法が提案されていた。

特に3層レジスト法は、下層、中間層及び上層の各層でレジストの役割を夫々分担することにより、所望の微

細なレジストパターンが得られる。以下、この3層レジスト法について第2図(A)～(F)に断面図を以って示した工程図を参照して簡単に説明する。

まず、段差11aを有する基板11上に層厚が厚い下層13が形成される(第2図(A))。下層13は、段差11aを平坦化するための平坦化層としての機能及び基板11をエッチングする際のマスク層としての機能を持つ。

次に、下層13上に中間層15が形成される(第2図(B))。中間層15は、下層13をエッチングする際のマスク層としての機能及び、下層13と上層とのミキシングを防止する機能を持つ。

次に、中間層15上に上層17が形成される(第2図(C))。上層17はイメージ層としての機能を持つ。

次に、上層17が好適なリソグラフィ技術によって所定形状にパターンニングされて、上層パターン17aが形成される(第2図(D))。

次に、上層パターン17aがマスクとされ中間層15がパターンニングされて、中間層パターン15aが形成される(第2図(E))。

次に、中間層パターン15aがマスクとされ下層13がパターンニングされて、下層パターン13aが形成される(第2図(F))。

この結果、基板11をパターンニングするための、下層、中間層及び上層パターン13a, 15a, 17aから成る3層のレジストパターン19が得られる。

ところで3層レジスト法においては、下層13のパターンニングは $O_2$ -RIE (Reactive Ion Etching) によって行なわれる。従って、中間層15は、 $O_2$ -RIE耐性に優れた材料で構成される。

例えばMoran等は、中間層として、真空蒸着法により形成した $SiO_2$ 膜や $SiN$ 膜を用いていた(M. Moran and D. Maydan, J. Vac. Sci. Technol. (ジャーナル バキュームサイエンス テクノロジー) 16 (1979) p. 1620)。

しかし、真空蒸着法により中間層を形成する方法は、手間がかかるため大量処理には適さない。

そこで、中間層の形成を簡易なスピンコート法により形成する方法が、例えば文献(J. Vac. Sci. Technol. (ジャーナル バキュームサイエンス テクノロジー) B3 (1) (1985) pp. 335~338)に開示されている。

この文献では、各種のスピンオングラス(以下SOGと略称することもある。)の中間層としての特性評価が行なわれている。

中間層をSOGで構成する場合、コーティング後の加熱処理においてSOGにクラックが発生したり、上層現像時にSOGにクラックが発生したり、上層用現像液によってSOGが溶解しては問題である。また、SOG皮膜の膜厚が不均一であったり、この皮膜にピンホール等の欠陥があったり、上層コーティングによってSOGが劣化したり、上層の皮膜へ悪影響を与えたり(例えば上層の膜厚を不均一にする)、SOG皮膜の $O_2$ -RIE耐性が低くては、問題で

ある。

上述の文献においては、クラック発生を防止するために、SOGにレジスト等を添加することが行なわれていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、SOGにレジスト等を添加する方法は、SOGのクラック発生を完全には防止出来ないという問題点があった。

また、クラック発生を非常に少なくするためにはSOGへのレジスト等の添加量及びSOGのベーク条件を非常に厳しく管理しなければならないため、プロセスマージンが非常に小さいという問題点があった。

また、SOGにレジスト等を添加するため、 $O_2$ -RIE耐性の劣化も懸念される。

この発明はこのような点に鑑みなされたものであり、従ってこの発明の目的は、熱処理及び上層現像時にクラックが発生することなく、 $O_2$ -RIE耐性も高く、然もスピンコート出来る、3層レジスト法用の中間層形成方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

この目的の達成を図るため、この発明によれば、3層レジスト法用の中間層形成材を粘土鉱物のシリル化生成物で構成したことを特徴とする。

なお、この発明の実施に当たり、前述のシリル化生成物を、粘土鉱物のジメチルビニルクロロシラン又はトリメチルクロロシランによるシリル化生成物とするのが好適である。

(作用)

このような構成によれば、シリコン含有量が高い中間層形成材が得られる。しかも、シリル化生成物であるので当該中間層形成材の極性は低下する。そのため、該中間層形成材の有機溶剤に対する溶解性も確保されるから、該中間層形成材を使用するに当たってのその塗布液調整も容易になる。さらにこの中間層形成材は後述する実験結果からも明らかのように、熱処理に伴う熱変化があっても、また、上層用現像液に浸漬しても、クラックが発生することがない。さらに、所定温度以上の温度で熱処理することにより、有機溶媒やアルカリ性溶媒に不溶になる。

(実施例)

以下、この発明の3層レジスト法用の中間層形成材(以下、単に中間層形成材と称することもある。)の実施例につき説明する。

④中間層形成材の合成例

<実施例1>

粘土鉱物の一例として蛇紋岩を用いこれをジメチルビニルクロロシランにより以下に説明するような方法でシリル化して、実施例1の中間層形成材(以下、SCMR-1と云う。)を合成した。

まず、蛇紋岩80gを6M(モル)のHCl(塩酸)600ml中

に入れ、これを50℃の温度で12時間攪拌して蛇紋岩を分解した。その後、遠心分離によって未分解物を回収しこれを水洗し乾燥して32gの残渣を得た。

次に、室温において、この残渣8gを0.8MのNaOH（水酸化ナトリウム）100ml中に入れ、その後このNaOHを約5時間攪拌した。

次に、不溶部を濾別し、濾液を中和した。次いで、この中和物を、100mlのTHF（テトラヒドロフラン）と、0.233Mのジメチルビニルクロロシランとの混合液中に滴下した。その後この混合液を1時間攪拌した。

次に、攪拌の終了した混合液中にキサンを加え、その後有機層を分取しこれを水洗し有機溶媒を留去して粗生成物を得た。

次に、この粗生成物をアセトンに溶解した後これに水を加えて再沈澱させて精製した。このような精製操作を数回繰り返して、SCMR-1を得た。

このようにして得たSCMR-1は、白色の粉末であった。また、元素分析の結果は、

Si=45 重量%

C=27.2重量%

H=5.1重量%

O=22.7重量%

であった。

#### <実施例2>

ジメチルビニルクロロシランの代わりにトリメチルクロロシランを用いたこと以外は、実施例1と全く同様にして、実施例2の中間層形成材（以下、SCMR-2と云う。）を合成した。

#### ④中間層形成材の溶剤溶解性について

SCMR-1及びSCMR-2それぞれのアセトンに対する溶解性について、以下に説明するような手順で調べた。

まず、SCMR-1を酢酸イソアミルに10重量%に割合で溶解させて塗布溶液を調製した。また、SCMR-2についてもSCMR-1と同様にして塗布溶液を調製した。

次に、これら塗布溶液を用いシリコン基板上にSCMR-1又はSCMR-2の皮膜をスピコート法によって夫々形成した。このような試料をSCMR-1、SCMR-2夫々複数作成し、各試料に対し試料毎で下記第1表に示すようにベーキング条件を変えて熱処理を行なった。

次に、これらの試料をアセトン中に浸漬し、SCMR-1の皮膜及びSCMR-2の皮膜夫々のアセトンに対する溶解性を調べた。

第 1 表

ベーキング条件	溶解性	
	SCMR-1	SCMR-2
150℃5分	可溶	可溶
200℃5分	一部可溶	一部可溶
250℃5分	不溶	不溶
300℃5分	不溶	不溶

10

第1表からも明らかなように、SCMR-1の皮膜及びSCMR-2の皮膜は、これを250℃以上の温度でベーキングした場合、アセトンに対し不溶化することが分る。従って、SCMR-1及びSCMR-2を中間層形成材として用いる場合、これらが上層の塗布溶液中の溶媒等に溶解されないようにするには、SCMR-1及びSCMR-2は250℃以上の温度でベーキングすれば良いことが分る。

#### ⑤中間層形成材のO<sub>2</sub>-RIE耐性について

SCMR-1の皮膜のO<sub>2</sub>-RIE耐性について、以下に説明するような手順で調べた。なお、実験試料は、シリコン基板上に上述のSCMR-1の塗布溶液を用いて所定膜厚の皮膜を形成し250℃2分間のベーキングを行なって作製した。

この試料を、平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、O<sub>2</sub>ガス流量を20sccmとし、ガス圧を1Paとし、電力密度を0.08W/cm<sup>2</sup>及び0.16W/cm<sup>2</sup>の2種類とした条件によりエッチングし、エッチング時間に対するエッチング深さを（エッチング量）を調べた。また、比較例として、3層レジスト法の下層用或いは上層用の材料として多用されているMP-1400（シンプレー社製のホトレジスト）について、SCMR-1と同様な方法によりO<sub>2</sub>-RIE耐性を調べた。

この結果を、横軸にエッチング時間（分）をとり、縦軸にエッチング深さ（μm）をとり第1図に示した。なお、第1図において、○印は、SCMR-1の特性を示し、△印はMP-1400の特性を示し、さらに、破線は電力密度が0.08W/cm<sup>2</sup>の場合の特性を示し、実線は電力密度が0.16W/cm<sup>2</sup>の場合の特性を示す。

第1図からも明らかなように、SCMR-1の、MP-1400との選択比は50以上であることが分る。

④現像液に対する溶解性・クラック発生の有無について  
3層レジスト法における上層レジストの現像液に対する中間層形成材の溶解性及び現像時のクラック発生の有無につき以下に説明するような手順で調べた。

まず、シリコン基板上に下層としてMP-1400を所定の膜厚に形成した。このような試料を複数作製した。

次に、これら試料を、試料毎で第2表に示すようにベーキング条件を変えてそれぞれベーキングした。なお、このように下層のベーキング条件を変えた理由は、ベーキング条件の違いによって下層の状態が変わりこれによ

って中間層でのクラック発生も影響を受けると云われているからである。

次に、各試料上に、膜厚が $0.2\mu\text{m}$ のSCMR-1の皮膜をそれぞれ形成した。なお、SCMR-1の皮膜のバークは、 $250^{\circ}\text{C}$  2分の条件で行なった。

次に、これら各資料をMF-312（シブレー社製の現像液）中に、資料毎で第2表に示すように時間を変えて浸漬した。そして、各試料のSCMR-1の現像液に対する溶解性と、現像液によってクラックが発生するかどうかについて調べた。

この結果を第2表に示した。

第 2 表

MP-1400のベ ーキング条件	現像時間 sec	溶解 量	クラック の有無
160°C2分	60	0	無し
200°C2分	60	0	無し
200°C2分	120	0	無し
250°C2分	60	0	無し
250°C2分	180	0	無し

第2表からも明らかなように、この発明の中間層形成材は、下層のベーキング条件が変わった場合また現像時間が変わった場合でも、これによってクラックが発生するようなことはなく、かつ、現像液によって溶解されるようなことがない。従って、例えば上層のベーキング条件や上層の現像時間を中間層について考慮することなく決定出来るのでプロセスマージンが広い材料と云える。

#### ◎パターンニング実験

実施例の中間層形成材を用い3層レジストパターンを以下に説明するような手順で形成した。

#### <実験1>

まず、SCMR-1及び光リソグラフィを用いたパターンニング実験の説明をする。

シリコン基板上に下層としてのMP-1400を $1.5\mu\text{m}$ の膜厚にコーティングし、次いでこのシリコン基板をホットプレートを用い $200^{\circ}\text{C}$ の温度で2分間ベーキングした。

次に、このMP-1400の皮膜上に、SCMR-1の塗布溶液（酢酸イソアミルにSCMR-1を10wt%溶解させたもの）の、孔径が $0.2\mu\text{m}$ のフィルタで濾過したものをスピコートして、中間層としての、膜厚が $0.2\mu\text{m}$ のSCMR-1の皮膜を形成した。

次に、この試料をホットプレートを用い $250^{\circ}\text{C}$ の温度で2分間ベーキングした。

次に、SCMR-1の皮膜上に上層としてのMP-1400を $0.5\mu\text{m}$ の膜厚にコーティングし、次いでホットプレートを用い $90^{\circ}\text{C}$ の温度で1分間ベーキングを行なった。

次に、この上層に対しg線を光源とする1/5縮小投影

型アライナ（NA=0.45）を用いドーズ量を $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした条件で露光を行なった。その後、この試料を現像液MF-312を用い $23^{\circ}\text{C}$ の温度で60秒間現像を行なった。

次に、現像の終了した試料をホットプレートを用い $120^{\circ}\text{C}$ の温度で2分間ベーキング後走査型電子顕微鏡で観察したところ、上層は $0.5\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペースまで解像されていることが分った。さらに、中間層を構成しているSCMR-1の皮膜には、クラックは全く発生していないことが分った。

10 次に、反応ガスを $\text{CF}_4$ ガスとした平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、SCMR-1の皮膜の上層パターンから露出している部分を、 $\text{CF}_4$ ガス流量を $40\text{sccm}$ とし、ガス圧を $2\text{Pa}$ とし、電力密度を $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ とした条件により2分間エッチングした。

次に、同一のエッチング装置を用い反応ガスは $\text{O}_2$ ガスとし、下層（MP-1400）のSCMR-1パターンから露出している部分を、ガス流量を $20\text{sccm}$ とし、ガス圧を $1\text{Pa}$ とし、電力密度を $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ とした条件により30分間エッチングした。

20 このようにして得た3層構造のレジストパターンを、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、 $0.5\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンまで良好に解像されていることが分った。

#### <実験2>

次に、SCMR-2及び電子線リソグラフィを用いたパターンニング実験の説明をする。

実験1と同様にシリコン基板上に下層としてのMP-1400の皮膜を形成した。

30 次に、MP-1400の皮膜上に、SCMR-2の塗布溶液（酢酸イソアミルにSCMR-2を10wt%溶解させたもの）の、孔径が $0.2\mu\text{m}$ のフィルタで濾過したものをスピコートして、中間層としての膜厚が $0.2\mu\text{m}$ のSCMR-2の皮膜を形成した。

次に、この試料をホットプレートを用い $250^{\circ}\text{C}$ の温度で2分間ベーキングした。

次に、SCMR-2の皮膜上に、ポリメチルメタクリレート（PMMA）の塗布溶液（エチルセルソルブアセートにPMMAを10wt%溶解させたもの）をコーティングし、膜厚が $0.5\mu\text{m}$ のPMMAの皮膜を形成した。その後、このPMMAの皮膜をホットプレートを用い $160^{\circ}\text{C}$ の温度で30分間ベーキングを行なった。

次に、このPMMAの皮膜（上層）に対し電子線によりドーズ量を $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とした条件で露光を行なった。その後、この試料をメチルイソブチルケトン（MIBK）を用い $23^{\circ}\text{C}$ の温度で60秒間現像を行なった。

次に、現像の終了した試料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、上層は $0.2\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペースまで解像されていることが分った。さらに、中間層を構成しているSCMR-2の皮膜には、クラックは全く発生していないことが分った。

次にこの試料の中間層のエッチング及び下層のエッチングを実験 1 と同様な手順で行なった。

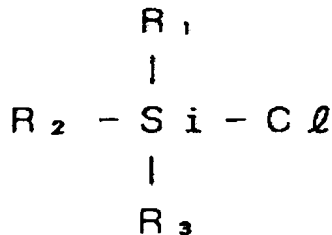
このようにして得た 3 層構造のレジストパターンを、走査型電気顕微鏡を用いて観察したところ、 $0.2\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペースパターンまで良好に解像されていることが分った。

なお、実験 1 及び実験 2 で解像度に差が生じた理由は、光露光か電子線露光かの違いに因るものであり、SCMR-1 と SCMR-2 との差に因るものではないことは理解されたい。

以上がこの発明の実施例の説明である。しかしこの発明は上述の実施例に限られるものではなく以下に説明するような種々の変更を加えることが出来る。

上述の実施例では、粘土鉱物として蛇紋岩を用い、これのシリル化生成物を中間層形成材としていた。しかし粘土鉱物を石綿とした場合も実施例と同様な効果が得られた。また、粘土鉱物を蛇紋岩、石綿以外のものとしても実施例と同様な効果が期待出来る。蛇紋岩、石綿以外のものとしては例えば雲母等を挙げることが出来る。

また上述の実施例では、粘土鉱物のシリル化生成物を合成するためのシリル化剤を、ジメチルビニルクロロシラン又はトリメチルクロロシランとしていた。これは、ジメチルビニルクロロシラン及びトリメチルクロロシランを含む下記構造式で示される単感応性クロロシランが、単感応性であるためゲル化等が起こりにくいことから、シリル化剤として好適であるからであった。



但し、式中 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、アルキル基、アルコシル基、フェニル基、ビニル基、アリル基等であり、同一でも異なっても良い。

しかし、シリル化剤は、この発明の目的を達成出来るものであれば、単感応性クロロシラン以外のものでも勿論良い。

(発明の効果)

上述した説明からも明らかなように、この発明の 3 層レジスト法用の中間層形成材によれば、シリコン含有率 10 が高いので優れた $O_2$ -RIE耐性が得られる。

さらに、熱処理に伴う熱変化があっても又上層用の現像液に浸漬しても、クラックが発生することがなく、さらに、所定温度以上の温度で熱処理することにより、有機溶媒やアルカリ性溶媒に不溶になる。従って、3 層レジスト法において実施される例えば上層のベーキング条件や現像時間を中間層について考慮することなく自由に決定出来る等、プロセスマージンの拡大が図れる。

従ってこの発明の中間層形成材は、 $0.5\mu\text{m}$ ルール以下のレジストパターン形成するための光リソグラフィや電子線リソグラフィに広く利用出来る。

【図面の簡単な説明】

第 1 図は、実施例 1 の中間層形成材である SCMR-1 の $O_2$ -RIE耐性を比較例と共に示す図、

第 2 図 (A) ~ (F) は、3 層レジスト法の説明に供する工程図である。

11……基板、11a……段差

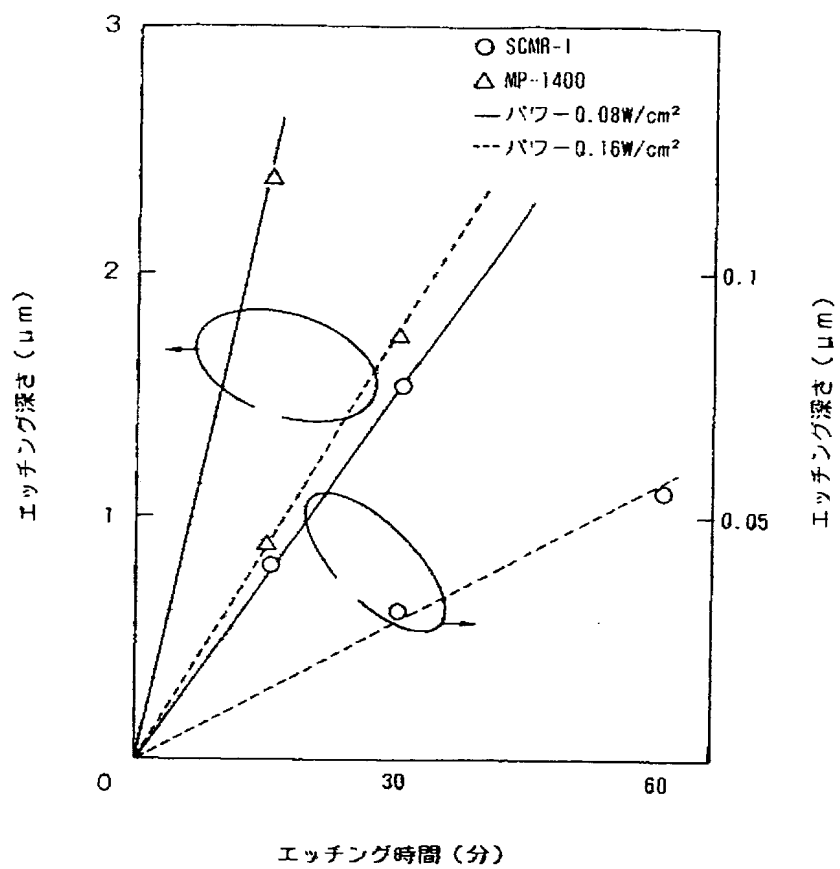
13……下層、15……中間層

17……上層、17a……上層パターン

15a……中間層パターン、13a……下層パターン

30 19……3 層のレジストパターン。

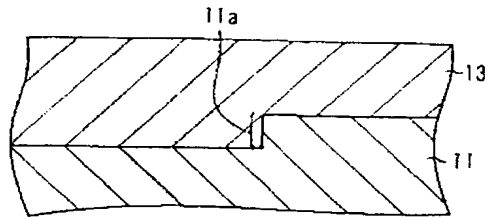
【第1図】



SCMR-1 の O<sub>2</sub>-RIE 耐性を比較例と共に示す図

【第2図】

(A)

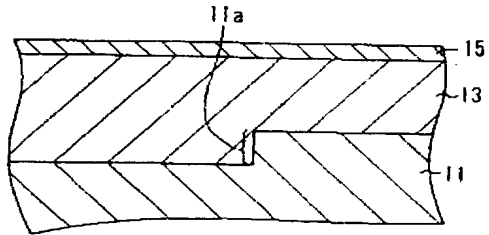


11:基板

13:下層

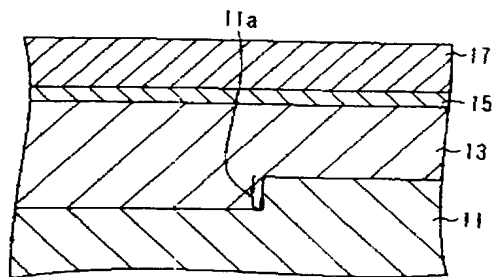
11a:段差

(B)



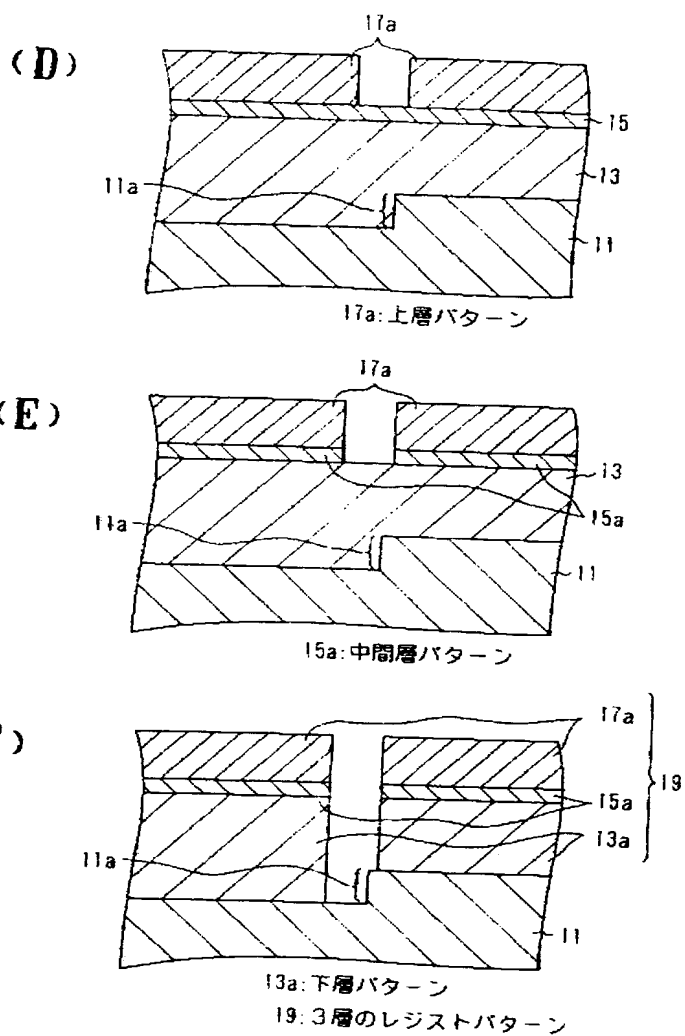
15:中間層

(C)



17:上層

3層レジスト法の説明に供する工程図



3層レジスト法の説明に供する工程図

フロントページの続き

(72)発明者 堀 洋一

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電  
気工業株式会社内

(72)発明者 神保 秀之

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電  
気工業株式会社内

(72)発明者 梶原 鳴雪

愛知県名古屋市中区西山台117番地

(56)参考文献

特開 昭61-231549 (J P, A)

特開 昭61-256731 (J P, A)

特開 昭63-187237 (J P, A)

特開 昭63-300237 (J P, A)

特開 昭64-79743 (J P, A)

特開 平2-2567 (J P, A)

特開 平2-249226 (J P, A)

特開 平2-8852 (J P, A)

特開 平2-32356 (J P, A)